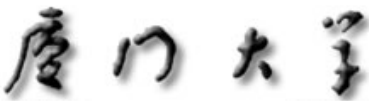


学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: B200425042

UDC_____



博 士 学 位 论 文

聚阴离子型硅酸盐锂离子电池正极材料研究

Study of Polyanion Orthosilicates as Cathode Materials for
Lithium Ion Batteries

龚 正 良

指导教师姓名: 杨 勇 教 授
专 业 名 称: 物 理 化 学
论文提交日期: 2007 年 11 月
论文答辩时间: 2007 年 12 月
学位授予日期: 2007 年 月

答辩委员会主席: _____
评 阅 人: _____

2007 年 11 月

聚阴离子型硅酸盐锂离子电池正极材料研究

龚正良

指导教师 杨勇教授

厦门大学

厦门大学学位论文原创性声明

兹提交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（ ）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：

日期： 年 月 日

导师签名：

日期： 年 月 日

目 录

中文摘要	I
英文摘要	III
第一章 绪论	1
1.1 锂离子电池简介	1
1.2 锂离子电池的工作原理及特点	2
1.3 锂离子电池的电极材料和电解质	3
1.3.1 负极材料	5
1.3.2 电解液	6
1.3.3 正极材料	8
1.3.3.1 金属氧化物	9
1.3.3.2 聚阴离子型化合物	13
1.3.3.3 几种正极材料的性能比较	14
1.4 聚阴离子型锂离子电池正极材料研究进展	14
1.4.1 聚阴离子型正极材料的结构和性能特点	14
1.4.1.1 稳定的框架结构	15
1.4.1.2 灵活可控的充放电电位	15
1.4.1.3 材料低电子电导率的改善	15
1.4.2 聚阴离子型正极材料的研究状况	17
1.4.2.1 橄榄石型 LiMPO_4	17
1.4.2.2 正交结构 Li_2MSiO_4	21
1.5 锂嵌入化合物的磁学性质	25
1.5.1 固体物质的磁性	25
1.5.2 锂嵌入化合物的磁特性计其应用	27
1.5.2.1 层状氧化物	27
1.5.2.2 尖晶石	30
1.5.2.3 聚阴离子型化合物	32
1.6 本文的研究目的及主要内容	34
参考文献	35
第二章 实验、化学试剂和仪器方法	45
2.1 主要化学试剂	45

2.2 电极材料的合成	45
2.3 仪器与方法	45
2.3.1 氮气气氛下的合成装置	45
2.3.2 化学脱锂	46
2.3.3 X-射线粉末晶体衍射技术 (XRD)	47
2.3.4 组成的测定	47
2.3.5 碳元素的分析	48
2.3.6 低温 N ₂ 吸脱附技术	48
2.3.7 X-射线光电子能谱技术 (XPS)	48
2.3.8 傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR)	49
2.3.9 扫描电子显微技术 (SEM)	49
2.3.10 透射电子显微技术	50
2.3.11 超导量子干涉 (SQUID) 磁强计	51
2.4 电极材料电化学性能的测定	54
2.4.1 电极制备	54
2.4.2 电池的组装	54
2.4.3 充放电测试	55
2.4.4 循环伏安技术 (CV)	56
2.4.5 电化学阻抗谱技术 (EIS)	56
参考文献	57
第三章 Li ₂ FeSiO ₄ 的合成、结构、磁性及电化学性能	58
3.1 固相法合成	59
3.1.1 XRD 分析	60
3.1.2 电化学表征	60
3.2 溶胶凝胶法合成	61
3.2.1 烧结温度和烧结时间对合成的影响	62
3.2.2 XRD 分析	63
3.2.3 电化学性能测试	63
3.3 水热辅助溶胶凝胶法	66
3.3.1 XRD 分析	66
3.3.2 电化学性能测试	67
3.4 不同方法所合成Li ₂ FeSiO ₄ 材料的比较	70
3.4.1 XRD 分析	70

3.4.2 电化学性能	72
3.4.3 形貌分析	74
3.4.4 低温N ₂ 吸脱附分析	78
3.4.5 IR 表征	79
3.4.6 SQUID 磁性测量	79
3.5 本章小结	85
参考文献	86
第四章 Li₂Mn_xFe_{1-x}SiO₄的合成、结构及电化学性能	88
4.1 溶胶凝胶法合成	89
4.1.1 结构分析	89
4.1.2 组成分析	90
4.1.3 SEM 形貌分析	92
4.1.4 SQUID 磁性测量	92
4.1.5 电化学测试	96
4.2 水热辅助溶胶凝胶法合成	99
4.2.1 结构分析	100
4.2.2 SEM 形貌分析	101
4.2.3 SQUID 磁性测量	101
4.2.4 电化学测试	106
4.3 电解液对材料循环稳定性的影响	109
4.4 本章小结	111
参考文献	113
第五章 Li₂CoSiO₄的合成、结构、物理化学及电化学性能	115
5.1 固相法合成	115
5.1.1 XRD 分析	116
5.1.2 SEM 形貌分析	116
5.1.3 SQUID 磁性测量	117
5.1.4 电化学表征	119
5.2 溶胶凝胶法合成	119
5.2.1 XRD 分析	122
5.2.2 SEM 形貌分析	122
5.2.3 SQUID 磁性测量	123
5.2.4 离子氧化状态的 XPS 测定	124

5.2.5 电化学表征	124
5.2.5.1 循环伏安扫描	124
5.2.5.2 电化学性能	126
5.2.6 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料的表面碳包覆	128
5.2.6.1 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4\text{-C}$ 的 XRD 分析	129
5.2.6.2 电化学性能	120
5.3 水热法制备	131
5.3.1 XRD 分析	132
5.3.2 SEM 形貌分析	132
5.3.3 电化学性能	133
5.4 水热辅助溶胶凝胶法	134
5.4.1 XRD 分析	135
5.4.2 SEM 形貌分析	136
5.4.3 离子氧化状态的 XPS 测定	137
5.4.4 FTIR 表征	138
5.4.5 SQUID 磁性测量	139
5.4.6 电化学性能	144
5.4.6.1 电解液对材料电化学性能的影响	147
5.4.6.2 碳包覆对电化学性能的影响	148
5.5 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 脱锂过程中结构稳定性	151
5.6 本章小结	153
参考文献	154
第六章 论文总结和展望	156
攻读博士学位期间发表的文章	158

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Lithium ion battery history in brief	1
1.2 Working principle and characteristic of lithium ion battery	2
1.3 Electrode materials and electrolyte for lithium ion batteries	3
1.3.1 Anode materials	5
1.3.2 Electrolyte	6
1.3.3 Cathode materials	8
1.4 Progress in poly-anion cathode materials	14
1.4.1 Characteristic of structure and performance	14
1.4.2 Research status	17
1.4.2.1 Olivine type LiMPO_4	17
1.4.2.2 Orthorhombic Li_2MSiO_4	21
1.5 Magnetic properties of lithium intercalation compounds	25
1.5.1 Magnetic properties of solid-state materials	25
1.5.2 Magnetic properties of lithium intercalation compounds	27
1.5.2.1 Magnetic properties of layered oxides	27
1.5.2.2 Magnetic properties of spinels	30
1.5.2.3 Magnetic properties of polyanion compounds	32
1.6 Objectives and thesis structure	34
References	35
Chapter 2 Experiments, instruments and methods	45
2.1 Reagents and materials	45
2.2 Synthesis of electrode materials	45
2.3 Instruments and methods	45
2.3.1 Tube oven under N_2 flow	45
2.3.2 Chemical delithiaed	46
2.3.3 X-ray Diffraction (XRD)	47
2.3.4 ICP-AES analysis	47

2.3.5 Analysis of carbon content	48
2.3.6 N ₂ adsorption	48
2.3.7 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	48
2.3.8 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	49
2.3.9 Scanning Electron Microscopy (SEM)	49
2.3.10 High Resolution Transmission Electron Microscopy (HR-TEM)	50
2.3.11 SQUID Magnetometer	51
2.4 Electrochemical performance tests of electrode materials	54
2.4.1 Electrode preparation	54
2.4.2 Assembly of coin cells	54
2.4.3 Charge-discharge tests	55
2.4.4 Cyclic Voltammetry (CV)	56
2.4.5 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)	56
References	57
Chapter 3 Synthesize, structure and electrochemical performance of Li₂FeSiO₄	58
3.1 Synthesized by solid-state reaction	59
3.1.1 XRD analysis	60
3.1.2 Electrochemical characterization	60
3.2 Synthesized by sol-gel method	61
3.2.1 Effects of temperature and time of sinter	62
3.2.2 XRD analysis	63
3.2.3 Electrochemical characterization	63
3.3 Synthesized by hydrothermal assisted sol-gel method	66
3.3.1 XRD analysis	66
3.3.2 Electrochemical characterization	67
3.4 Comparison of the Li₂FeSiO₄ materials prepared by different methods	70
3.4.1 XRD analysis	70
3.4.2 Electrochemical characterization	72
3.4.3 Morphology	74
3.4.4 N ₂ adsorption analysis	78

3.4.5 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) characterization	79
3.4.6 SQUID magnetic measurement	79
3.5 Summary	85
References	86
Chapter 4 Synthesize, structure and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$	88
4.1 Synthesized by sol-gel method	89
4.1.1 XRD analysis	89
4.1.2 ICP-AES analysis	90
4.1.3 Morphology	92
4.1.4 SQUID magnetic measurement	92
4.1.5 Electrochemical characterization	96
4.2 Synthesized by hydrothermal assisted sol-gel method	99
4.2.1 XRD analysis	100
4.2.2 Morphology	101
4.2.3 SQUID magnetic measurement	101
4.2.4 Electrochemical characterization	106
4.3 Effects of electrolyte on the cyclic performance of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$	109
4.4 Summary	111
References	113
Chapter 5 Synthesize, structure, physico-chemical and electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	115
5.1 Synthesized by sol-gel method	115
5.1.1 XRD analysis	116
5.1.2 Morphology	116
5.1.3 SQUID magnetic measurement	117
5.1.4 Electrochemical characterization	119
5.2 Synthesized by sol-gel method	119
5.2.1 XRD analysis	122
5.2.2 Morphology	122
5.2.3 SQUID magnetic measurement	123

5.2.4 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	124
5.2.5 Electrochemical characterization	124
5.2.5.1 Cyclic voltammogram (CV) test	124
5.2.5.2 Electrochemical performance	126
5.2.6 The carbon coating of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ material	128
5.2.6.1 XRD analysis of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4/\text{C}$	129
5.2.6.2 Electrochemical performance	130
5.3 Synthesized by hydrothermal reaction	131
5.3.1 XRD analysis	132
5.3.2 Morphology	132
5.3.3 Electrochemical characterization	133
5.4 Synthesized by hydrothermal assisted sol-gel method	134
5.4.1 XRD analysis	135
5.4.2 Morphology	136
5.4.3 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	137
5.4.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	138
characterization	
5.4.5 SQUID magnetic measurement	139
5.4.6 Electrochemical characterization	144
5.4.6.1 Effects of electrolyte on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	147
5.4.6.2 Effects of carbon coating on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$	148
5.5 Structure stability of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ on the process of delithiaed	151
5.6 Summary	153
References	154
Chapter 6 Conclusions and prospects	156
Patents and publications	158

摘 要

正交结构正硅酸盐聚阴离子型化合物由于其高的理论容量和突出的安全性能等优点成为很有发展潜力的新一代锂离子电池正极材料。聚阴离子型正极材料通常具有价格低廉、电化学循环稳定性及热稳定性好等优点,但其低的电导率制约了其在高功率型电极材料方面的应用。本文采用改进的固相反应、溶胶凝胶法、及水热辅助溶胶凝胶法分别制备了 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ 及 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 系列电极材料,研究了合成方法对材料的结构、形貌、物理化学性质及电化学性能的影响。建立了一种新型的合成方法—水热辅助溶胶凝胶法,通过水热辅助溶胶凝胶法合成了具有良好性能的上述材料。采用多种结构分析、表面分析、磁性测量以及电化学研究方法等实验手段,深入分析研究了所合成材料的结构特征、物理化学性质及电化学性能,考察了影响材料电化学性能的主要因素。

对不同方法合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的研究表明由于 Fe-O-Li-O-Fe 的长程相互作用 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在奈尔温度($T_N = 20\text{ K}$)以下为反铁磁有序。对顺磁区域进行分析,得到居里常数 $C_p = 3.06\text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和奈尔温度 $\theta_p = -38.1\text{ K}$ 。不同方法所合成的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合材料的电化学研究表明材料的形貌、微结构及相纯度是影响 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 材料性能的主要因素。水热辅助溶胶凝胶法所合成材料显示出良好的电化学性能,具有高的放电容量、良好的高倍率性能和循环稳定性。以 $\text{C}/16$ 电流充放电时,首次放电容量高达 160 mAhg^{-1} 。在 2 C 倍率下充放电,其首次放电容量达 125 mAhg^{-1} 。即使在 5 C 和 10 C 倍率下充放电,其首次放电容量仍维持在 91 和 78 mAhg^{-1} ,放电容量开始随循环次数的增加略有上升然后维持稳定,循环 50 次后其放电容量没有衰减。水热辅助溶胶凝胶法所合成材料显示出良好的电化学性能,主要是由于其多孔纳米结构和高的相纯度以及通过表面碳包覆提高材料的电导率。高的放电容量及良好的高倍率充放电性能和循环稳定性显示所合成 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ 复合正极材料是理想的动力电池(电动车/混合电动车)用锂离子电池正极材料。

对不同方法合成Fe掺杂 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 的研究表明 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 可以在整个组成范围内形成很好的固熔体,掺杂后材料的结构没有明显变化。磁化率测量结果显示, $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 的有效磁矩随Mn含量的增大而增大,与材料计量比相

符。 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ 可以实现超过一个Li的可逆交换，水热辅助溶胶凝胶法所合成 $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4/\text{C}$ 复合正极材料的首次放电容量高达 235 mAhg^{-1} ，相当于可逆的嵌脱 1.42 个Li。 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($0 < x \leq 1$) 材料循环容量衰减是材料自身的性质。 Mn^{3+} 的Jahn-Teller 效应引起的体积变化效应导致材料结构破坏可能是 $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($0 < x \leq 1$) 材料循环容量衰减的主要原因。单纯的Fe掺杂对 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的循环性能改善不明显。

对不同方法合成 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料的研究表明 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 具有多种结构异形体，改变合成方法和合成条件可以得到不同相结构的 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料。磁化率材料结果显示，由于Co—O—Li—O—Co 的长程相互作用固相法所合成 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料在奈尔温度($T_N = 18 \text{ K}$)以下为反铁磁有序。对顺磁区域进行分析，得到居里常数 $C_p = 2.36 \text{ emu} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和外斯常数 $\theta_p = -31.95 \text{ K}$ 。其有效磁矩 μ_{eff} 与高自旋四面体和假四面体 Co^{2+} 的磁矩值一致。在 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料中电子的轨道角动量没有被完全冻结而存在着某些“残余”部份。低的电导率以及无法采用原位碳包覆和有效的球磨碳包覆的方法来提高其电导率是导致 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料低的电化学活性的主要原因。通过改进合成方法、优化合成条件以及采用机械球磨的方法对材料进行碳包覆可以显著提高 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 材料的电化学活性。电化学测试结果显示 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ 具有较高的充放电电位，第一个Li的嵌脱电位大约在 4.1 V 。水热辅助溶胶凝胶法所合成材料具有最优的电化学性能，良好的电化学性能主要归因与其较小的粒径、均一粒径分布及高的相纯度。包覆碳纳米管后的 $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4\text{-C}$ 材料首次放电容量达到 101 mAhg^{-1} 。

关键词：锂离子电池；正硅酸盐；掺杂；磁特性；固相反应；溶胶凝胶法；水热反应；水热辅助溶胶凝胶法

Abstract

Lithium metal orthosilicates (Li_2MSiO_4 , $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$) are a new class of ‘polyanion’ compounds containing compact tetrahedral ‘anion’ structural units $(\text{SiO}_4)^{4-}$ with strong covalent bonding. Orthosilicates are promising candidates for next generation of lithium ion batteries, due to their high theoretical capacity and excellent safety performance. Polyanion cathode materials are attractive for low-cost, good cyclic stability, and excellent thermal stability. However, their low electronic conductivity impedes their use as electrode materials in high-power batteries. In this work, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ and $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ electrode materials were prepared by modified solid state reaction, sol-gel method and hydrothermal reaction. An in-situ carbon coating method by adding sucrose to the synthetic precursor with ball-milling techniques was introduced in order to improve the low electronic conductivity of these materials. More important, a new synthesis route (hydrothermal assisted sol-gel method) has been developed for the preparation of these materials. The structure character, physico-chemical properties and electrochemical performance of the prepared materials are studied in detail by various methods and techniques, including structural analysis, surface analysis, magnetization measurements and electrochemical techniques. The factors affecting the electrochemical performance of the materials were investigated.

The studies of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite materials prepared by different methods show that $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ powders possess an antiferromagnetic ordering below $T_N = 20 \text{ K}$ due to long range $\text{Fe}-\text{O}-\text{Li}-\text{O}-\text{Fe}$ interactions. Analysis of the paramagnetic region giving the Curie–Weiss parameters $\theta_p = -38.1 \text{ K}$ and $C_p = 3.06 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$, show the divalent state of Fe cations. The morphology, micro-structure and phase purity are the main factors affecting the electrochemical performance of the material. The $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite material prepared through hydrothermal assisted sol-gel process displays a large discharge capacity of ca. 160 mAhg^{-1} at C/16 rate and shows superior charge and discharge capabilities under high rate conditions, which could be,

at least in part, attributed to the high phase purity, porous aggregate nano-structure, and improved electronic conductivity through carbon connection. The high rate capability and excellent capacity retention of the $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ material shows high potential for cathode materials for high-power lithium-ion batteries.

The studies of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4/\text{C}$ composite materials prepared by different methods show that $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ solid solutions can be achieved in a wide compositional range. Magnetic susceptibility experiments give evidence that the effective moment μ_{eff} increases with the increase in Mn content x , consistent with the stoichiometric. Electrochemical tests show that more than one Li reversible exchange can be achieved for $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$. An optimized capacity and energy density for $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ was achieved at $x = 0.5$. The $\text{Li}_2\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{SiO}_4/\text{C}$ composite material prepared through hydrothermal assisted sol-gel process shows a capacity as high as 235 mAhg^{-1} . The studies of the possible fading mechanism of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x > 0$) materials show that the poor cyclic performance of $\text{Li}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{SiO}_4$ ($x > 0$) is its intrinsic property. The poor cycling performance of the materials is associated with the Jahn-Teller effect of Mn^{3+} , which cause the volumetric effect and destroys the structure of the materials.

The studies of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ materials prepared by different methods show that two modifications of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ were prepared by different methods at various synthesis conditions. Magnetic susceptibility experiments give evidence that $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ powers posses an antiferromagnetic ordering below $T_N = 18 \text{ K}$ due to long range Co–O–Li–O–Co interactions. Analysis of the paramagnetic region giving the Curie–Weiss parameters $\theta_p = -31.49 \text{ K}$ and $C_p = 2.31 \text{ emu}\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$. The low conductivity of this compound and the difficulty of performing in-situ carbon coating to improve its low electronic conductivity result in its poor electrochemical performance. Through improving the synthesis methods, optimizing the synthesis conditions and coating with carbon by ball milling process, we successfully synthesized $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ material with uniform nanoparticles and high phase purity, which shows high electrochemical activity for the first time. Reversible extraction and insertion of the first lithium from and into $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ at $\sim 4.1 \text{ V}$ vs. lithium have

shown that this material is a potential candidate for new high-voltage cathodes in lithium-ion batteries. After coated with carbon nanotubes (CNTs) the $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ prepared through hydrothermal assisted sol-gel process shows a discharge capacity of 101 mAhg^{-1} in the first cycle. The low electronic conductivity of $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ and the parasitic reaction with the electrolytes contribute to the irreversible capacity loss of the material in the first charge-discharge cycle.

Key words: Lithium ion batteries; Orthosilicates; Doping; Magnetic properties; Solid-state reaction; sol-gel process; Hydrothermal reaction; Hydrothermal assisted sol-gel process

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕